

Treating granular sulphidic ores containing gold and/or silver

Publication number: DE19609284 (A1)

Publication date: 1997-09-11

Inventor(s): TACKE MICHAEL [DE]; PIERSON WALTER [DE]; STOLARSKI EBERHARD DR [DE]

Applicant(s): METALLGESELLSCHAFT AG [DE]

Classification:

- **international:** **C22B1/06; C22B1/10; C22B1/00;** (IPC1-7): C22B1/02; C22B1/10

- **European:** C22B1/06; C22B1/10; C22B11/04

Application number: DE19961009284 19960309

Priority number(s): DE19961009284 19960309

Also published as:

 ZA9701994 (A)
 US5783158 (A)
 MX9603324 (A)
 ID16142 (A)
 CA2199529 (A1)

[more >>](#)

Abstract of DE 19609284 (A1)

Process for treating granular sulphidic ores containing gold and silver as well as iron, comprises producing a solid mixture containing metal oxide, and a flue gas containing SO₂ by roasting at temperatures of 500-900 deg C with addition of gas containing free oxygen. The solid mixture is cooled, in which the temperature drops by around 50 deg C, and the cooled mixture is added to a fluidised bed reactor and SO₂-containing flue gas fed into the reactor. Metal sulphate is produced in the solid mixture and at least 10% of the sulphur content in the flue gas binds in the form of metal sulphate. The mixture containing the metal sulphate is removed from the reactor, and stirred with an aqueous acidic solution to dissolve the metal sulphate so that the solids are removed from the solution and gold and/or silver recovered.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 09 284 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 22 B 1/02
C 22 B 1/10

21 Aktenzeichen: 196 09 284.1
22 Anmeldetag: 9. 3. 96
23 Offenlegungstag: 11. 9. 97

DE 196 09 284 A 1

17 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

12 Erfinder:
Tacke, Michael, 61381 Friedrichsdorf, DE; Pierson,
Walter, 65760 Eschborn, DE; Stolarski, Eberhard, Dr.,
61440 Oberursel, DE

54 Verfahren zum Behandeln sulfidischer Erze, welche Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthalten

57 Das Erz, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wird unter Zugabe von sauerstoffhaltigem Gas bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 800°C geröstet. Dabei entsteht ein metalloxidhaltiges Feststoffgemisch und ein SO₂-haltiges Abgas. Das Feststoffgemisch aus der Röstung wird gekühlt, wobei man die Temperatur um mindestens 50°C absenkt. Das gekühlte Feststoffgemisch gibt man einem Wirbelschichtreaktor auf und leitet SO₂-haltiges Abgas in den Wirbelschichtreaktor. Im Reaktor erzeugt man im Feststoffgemisch Metallsulfat und bindet dabei mindestens 10% des Schwefelgehalts im Abgas. Man zieht Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch aus dem Wirbelschichtreaktor ab, verrührt es mit einer wässrigen, sauren Lösung und löst dabei Metallsulfat. Die verbleibenden Feststoffe werden einer Gewinnung von Gold und/oder Silber zugeführt.

DE 196 09 284 A 1

Beschreibung

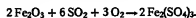
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln eines körnigen sulfidischen Erzes, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wobei man durch Rösten bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C unter Zugabe von freiem Sauerstoff enthaltendem Gas ein metalloxidhaltiges Feststoffgemisch und ein SO₂-haltiges Gas erzeugt.

Verfahren dieser Art sind in DE-C41 22 895 und DE-C43 29 417 beschrieben. Hierbei geht es darum, das Rösten der Erze in optimierter Weise durchzuführen. Das entstehende SO₂-haltige Abgas wird gereinigt und mit dem beim Rösten erzeugten metalloxidhaltigen Feststoffgemisch nicht mehr in Kontakt gebracht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das SO₂ des Abgases mindestens teilweise bei der Behandlung des Erzes zu binden und gleichzeitig auch die Metallgewinnung zu verbessern, wobei eine erhöhte Ausbeute an Gold und/oder Silber erreicht wird. Erfindungsgemäß wird dies beim eingangs genannten Verfahren dadurch erreicht, daß man das metalloxidhaltige Feststoffgemisch aus der Röstung kühlt, wobei die Temperatur um mindestens 50°C gesenkt wird, daß man das gekühlte Feststoffgemisch einem Wirbelschichtreaktor aufgibt und SO₂-haltiges Abgas in den Wirbelschichtreaktor leitet, wobei man im Feststoffgemisch Metallsulfat erzeugt und mindestens 10% des Schwefelgehalts im Abgas in Form von Metallsulfat bindet, daß man Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch aus dem Wirbelschichtreaktor abzieht, mit einer wässrigen, sauren Lösung verrührt und dabei Metallsulfat löst, daß man Feststoffe von der Lösung abtrennt und die Feststoffe einer Gewinnung vom Gold und/oder Silber zuführt. Vorzugsweise werden im Wirbelschichtreaktor mindestens 20% des Schwefelgehalts im Abgas in Form von Metallsulfat gebunden.

Das im Wirbelschichtreaktor im Feststoffgemisch erzeugte Metallsulfat, z. B. Eisensulfat, ist wasserlöslich und wird gelöst aus dem Feststoffgemisch entfernt. Dadurch wird das Porenvolumen im restlichen Feststoffgemisch erheblich vergrößert und die Angriffsmöglichkeit der Laugungslösung (z. B. Cyanidlaugung) in der Metallgewinnung deutlich verbessert. Da man auch Kupfer, Zink und Nickel als Begleitmetalle auf diese Weise mindestens teilweise vor der Edelmetallgewinnung entfernen kann, bedeutet dies eine erhebliche Reduzierung des Cyanid-Verbrauchs bei der Gewinnung des Edelmetalls. Gleichzeitig wird die Nachbehandlung des Abgases zum Entfernen von SO₂ entlastet. Kupfer, Zink und Nickel können separat aus der flüssigen Phase gewonnen werden.

Im Wirbelschichtreaktor wird das Metallsulfat üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 650°C und vorzugsweise 200 bis 600°C erzeugt. Der Wirbelschichtreaktor kann einstufig oder auch mehrstufig ausgebildet sein. Bei der Wirbelschicht kann es sich um eine stationäre, zirkulierende oder auch expandierte Wirbelschicht handeln. Wichtig ist, daß man im Wirbelschichtreaktor für einen intensiven Gas-Feststoff-Kontakt bei ausreichenden Verweilzeiten sorgt, um die gewünschte Umwandlung der Metalloxe zu Metallsulfaten zu erreichen. Im Wirbelschichtreaktor wird z. B. Eisenoxid mit SO₂ und Sauerstoff nach folgender Reaktion umgesetzt:



Schneller als SO₂ reagiert SO₃ mit dem Eisenoxid nach der Reaktionsgleichung



Im Wirbelschichtreaktor bildet sich aus SO₂ das SO₃ unter der katalytischen Wirkung der dort vorhandenen Metalloxe in Gegenwart von freiem Sauerstoff teilweise von selbst, was der Sulfatbildung förderlich ist. Wenn man die Sulfatbildung noch weiter beschleunigen will, empfiehlt es sich, das SO₂ im Abgas schon vor dem Wirbelschichtreaktor katalytisch mindestens teilweise zu SO₃ zu oxidieren und ein Abgas, das an SO₃ mehr oder weniger angereichert ist, in den Wirbelschichtreaktor zu leiten.

Die im Wirbelschichtreaktor ablaufenden Reaktionen sind exotherm und man muß dafür sorgen, daß dort die Temperaturen nicht zu sehr ansteigen. Dies geschieht einerseits dadurch, daß man das aus der Röstung kommende Feststoffgemisch zunächst kühlt, wobei die Temperatur um mindestens 50°C und vorzugsweise mindestens 100°C gesenkt wird, bevor man das Feststoffgemisch dem Wirbelschichtreaktor aufgibt. Vorzugsweise wird das durch Rösten des sulfidischen Erzes erzeugte metalloxidhaltige Feststoffgemisch auf Temperaturen von 100 bis 350°C gekühlt, bevor man es dem Wirbelschichtreaktor aufgibt. Es ist ferner zweckmäßig, im Wirbelschichtreaktor durch indirekte Kühlung Wärme abzuführen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Sie zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

Zum Rösten wird körniges Erz in der Leitung (1) herangeführt. Das Erz, bei weichem es sich auch um Erz-Konzentrat handeln kann, hat üblicherweise Korngrößen im Bereich von 0,01 bis 4 mm. Die Röstung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C in der zirkulierenden Wirbelschicht im Röstreaktor (2) mit angeslossenem Rückführzyklon (3). Freiem Sauerstoff enthaltendes Fluidisierungsgas wird durch die Leitung (4) eingeblasen, bei dem Gas kann es sich um Luft, um mit O₂ angereicherte Luft oder um ein anderes O₂-reiches Gas handeln. Im Reaktor (2) werden Metallsulfide zu Metalloxiden umgewandelt und ein SO₂-haltiges Abgas erzeugt. Feststoffe und Abgas gelangen durch den Kanal (5) zum Rückführzyklon (3), in welchem die Feststoffe weitgehend abgeschieden und teilweise durch die Leitungen (7) und (8) in den Reaktor (2) zurückgeführt werden. Ein Teil der heißen Feststoffe gelangt durch die Leitung (9) in einen Wirbelbettkühler (10), der zum indirekten Kühlen Kühlelemente (11) aufweist. Fluidisierungsgas, z. B. Luft oder gekühltes, SO₂-haltiges Abgas, wird durch die Leitung (12) herangeführt und verläßt den Kühler (10) angewärmt durch die Leitung (13), die ebenfalls in den Reaktor (2) mündet. Ein gekühltes Feststoffgemisch wird aus dem Kühler (10) durch die Leitung (15) abgezogen und kann teilweise durch die Leitung (16) in nicht näher dargestellter Weise zurück in den Reaktor (2) geführt werden.

Ein gekühltes, metalloxidhaltiges Feststoffgemisch, das aus dem Kühler (10) kommt, gelangt durch die Leitung (19) in einen Wirbelschichtreaktor (20). Diesem Wirbelschichtreaktor (20) wird das SO_2 -haltige Abgas aus dem Zyklon (3) durch die Leitung (21) zugeführt und durch ein zentrales Rohr (22) in das Wirbelbett im Reaktor (20) geleitet. Abgas, das SO_2 enthält, verläßt den Reaktor (20) durch die Leitung (23), es wird in einem Elektrofilter (24) entstaubt und durch die Leitung (25) abgezogen. Ein Teilstrom wird durch die Leitung (26) über das Gebläse (27), die Leitungen (28) und (31) und den Verteiler (32) als Fluidisierungsgas in den Reaktor (20) geführt. Luft, mit O_2 angereicherte Luft oder technisch reiner Sauerstoff wird durch die Leitung (35) zugegeben. Im Reaktor (20) gelangt das Fluidisierungsgas zunächst in den Gasverteilungsraum (33), bevor es aufwärts durch den Rost (34) in das darüber befindliche, nicht dargestellte Wirbelbett strömt.

Der Wirbelschichtreaktor (20) weist eine Führungsfläche (36) auf, welche die Form eines umgekehrten Trichters hat und für eine Zirkulation der Feststoffe entlang der Pfeile (37) sorgt. Zum Abführen von Wärme durch indirekten Wärmeaustausch dienen Kühlelemente (40).

Im Wirbelschichtreaktor (20) werden durch die Leitung (19) herangeführte Metalloxide mindestens teilweise in Metallsulfate umgewandelt. Wenn man die gewünschten, Sulfate bildenden Reaktionen beschleunigen will, empfiehlt es sich, das durch die Leitung (43) herangeführte Abgas mit SO_2 anzureichern, was durch katalytische Umwandlung von SO_2 in Gegenwart von O_2 geschieht. Hierzu leitet man das Abgas der Leitung (43) über einen Katalysator (44) (z. B. einen Platin-Katalysator mit Wabenstruktur) und anschließend durch einen indirekten Kühler (45), bevor man das Gas in den Reaktor (20) führt. Der Katalysator (44) setzt SO_2 und O_2 zu SO_3 um, Katalysatoren z. B. auf der Basis von Vanadiumpentoxid sind handelsüblich. Da die Reaktion am Katalysator (44) exotherm ist, empfiehlt sich das Nachschalten des Kühlers (45).

Das Abgas, welches in der Leitung (25) aus dem Elektrofilter (24) kommt und nicht im Kreislauf zurück zum Reaktor (20) geführt wird, führt man durch eine weitere Entstaubung und Kühlung (48), in welcher z. B. eine Naßreinigung mit einer trockenen Entstaubung (z. B. Elektrofilter oder Schlauchfilter) kombiniert sein kann. Gereinigtes Gas zieht in der Leitung (49) ab. Einen Teilstrom dieses Gases führt man durch das Gebläse (50) zu einem Erhitzer (51). Dem erwärmten Gas der Leitung (43) dosiert man durch die Leitung (52) Luft, mit O_2 angereicherte Luft oder technisch reinen Sauerstoff zu, bevor das Gas in den Katalysator (44) eintritt. Einen Teilstrom des SO_2 -haltigen Abgases der Leitung (49) kann man ferner durch die gestrichelt gezeichnete Leitung (12a) dem Wirbelbettkühler (10) zuführen.

Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch verläßt den Reaktor (20) durch die Leitung (53) und wird in einen Ruhrbehälter (54) gegeben. Diesem Behälter (54) führt man durch die Leitung (55) verdünnte Schwefelsäure zu und löst damit einen möglichst großen Teil der Metallsulfate auf. In der sauren Lösung sehr gut löslich ist Eisensulfat, ebenfalls gut löslich sind die Sulfate von Kupfer, Nickel und Zink. Feststoffe und Lösung führt man durch die Leitung (56) in einen Absatzbehälter (57), aus welchem man die feststoffarme flüssige Phase durch die Leitung (58) abzieht. Die feststoffreiche Phase, welche Gold und/oder Silber enthält, gelangt durch die Leitung (59) zunächst zu einer Waschung (60), bevor man sie durch die Leitung (61) der nicht dargestellten Gewinnung von Gold und/oder Silber insbesondere durch Cyanid-Laugung zuführt.

Die Filtrierbarkeit der Lösung (58) enthält gelöste Metallsulfate, wobei man einen Teil der Metalle wiedergewinnen kann. In an sich bekannter Weise kann man Kupfer und Silber an Eisenschrott (62) binden, der im Behälter (63) in der Art einer Filterschicht angeordnet ist und periodisch ausgetauscht wird. Eine Zink-Extraktion (65) schließt sich an, wobei man z. B. in an sich bekannter Weise verfährt, wie das in EP-A-0538168 beschrieben ist. Die verbleibende, Eisensulfat enthaltende Lösung gibt man einem Ruhrbehälter (68) auf, dem man durch die Leitung (69) Kalksteinpulver zuführt. Es entsteht so ein Gipskamm, der in der Leitung (70) abgezogen wird und nach einer nicht dargestellten Entwässerung deponierbar ist.

Beispiel

In einer der Zeichnung entsprechenden Pilotanlage hat der Röstreaktor (2) eine Höhe von 4 m und einen inneren Durchmesser von 0,2 m. Diesem Reaktor gibt man durch die Leitung (1) ein Roherz mit einem spezifischen Gewicht von 2,52 kg/l auf, dessen Feinkornanteil unter 5 μm 15 Gew.-% und dessen Grobkornanteil oberhalb 10 μm 0,1 Gew.-% beträgt. Die Hauptbestandteile des Erzes sind folgende:

Fe	7,8 Gew.-%
S	9,0 Gew.-%
Zn	0,3 Gew.-%
Cu	0,2 Gew.-%
C (organisch)	0,5 Gew.-%
Inerte und Quarz	82,2 Gew.-%

Das Erz enthält 8,5 ppm Gold und 25 ppm Silber.

Weitere Verfahrensbedingungen sind:
Roherzmenge durch Leitung (1): 20 kg/h,
Temperatur im Röstreaktor (2): 680°C.

Die Menge des insgesamt durch die Leitungen (4) und (13) in den Röstreaktor geleiteten Luft- O_2 -Gemisches beträgt 30 Nm^3/h . Das Luft- O_2 -Gemisch enthält 36 Vol.-% O_2 .

Das geröstete Erz der Leitung (19) wird in einer Menge von 19,0 kg/h und mit einer Temperatur von 200°C zum Wirbelschichtreaktor (20) geführt, es hat folgende Zusammensetzung:

Fe ₂ O ₃	11,8 Gew.-%
S	0,5 Gew.-%
ZnO	0,4 Gew.-%
CuO	0,3 Gew.-%
C (organisch)	0,1 Gew.-%
Inerte und Quarz	86,9 Gew.-%

Das Erz hat daneben noch den erwähnten Gold- und Silbergehalt. Dem Wirbelschichtreaktor (20) führt man durch die Leitungen (21) und den Verteiler (32) folgende Gase zu:

	Leitung (21)	Verteiler (32)
Menge (Nm ³ /h)	29	3
SO ₂ -Gehalt (Vol. %)	3,7	1,2
SO ₃ -Gehalt (Vol. %)	0,2	0,01
O ₂ -Gehalt (Vol. %)	30,0	30,0
Temperatur	680°C	450°C

Der Feststoff in der Leitung (53) wird in einer Menge von 20,5 kg/h mit einer Temperatur von 450°C abgeführt, seine Zusammensetzung ist folgende:

Fe ₂ O ₃	5,9 Gew.-%
Fe ₂ (SO ₄) ₃	12,3 Gew.-%
ZnSO ₄	0,7 Gew.-%
CuSO ₄	0,5 Gew.-%
C (organisch)	0,1 Gew.-%
Inerte und Quarz	80,5 Gew.-%

Dem Rührbehälter (54) gibt man neben dem Feststoff der Leitung (53) 200 l/h verdünnte Schwefelsäure mit 1,5 Gew.-% H₂SO₄ auf. Die Flüssigkeit in der Leitung (58) enthält 4,5 kg/h Fe₂(SO₄)₃, 0,14 kg/h ZnSO₄ und 0,09 kg/h CuSO₄. Die Feststoff-Suspension, die durch die Leitung (59) fließt, enthält 17 kg/h Feststoffe, nämlich

Fe ₂ O ₃	2,5 Gew.-%
S	0,6 Gew.-%
Inerte und Quarz	96,9 Gew.-%

der Gehalt an Cu und Zn liegt unter 0,01 Gew.-%. Das Feststoff-Gemisch ist für die Cyanidlaugung zur Goldgewinnung bestens geeignet.

Patentansprüche

- Verfahren zum Behandeln eines körnigen sulfidischen Erzes, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wobei man durch Rösten bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C unter Zugabe von freiem Sauerstoff enthaltendem Gas ein metalloxidhaltiges Feststoffgemisch und ein SO₂-haltiges Abgas erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man das metalloxidhaltige Feststoffgemisch aus der Röstung kühlt, wobei die Temperatur um mindestens 50°C gesenkt wird, daß man das gekühlte Feststoffgemisch einem Wirbelschichtreaktor aufgibt und SO₂-haltiges Abgas in den Wirbelschichtreaktor leitet, wobei man im Feststoffgemisch Metallsulfat erzeugt und mindestens 10% des Schwefelgehalts im Abgas in Form von Metallsulfat bindet, daß man Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch aus dem Wirbelschichtreaktor abzieht, mit einer wäßrigen, sauren Lösung verrührt und dabei Metallsulfat löst, daß man Feststoffe von der Lösung abtrennt und die Feststoffe einer Gewinnung von Gold und/oder Silber zuführt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen von 250 bis 650°C Metallsulfat erzeugt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil des SO₂ im Abgas außerhalb des Wirbelschichtreaktors katalytisch zu SO₃ oxidiert, bevor man das Abgas in den Wirbelschichtreaktor leitet.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Rösten des sulfidischen Erzes erzeugte metalloxidhaltige Feststoffgemisch auf Temperaturen von 100 bis 650°C kühlt, bevor man es dem Wirbelschichtreaktor aufgibt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das sulfidische Erz in einer zirkulierenden Wirbelschicht röstet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Kühlen des metalloxidhaltigen Feststoffgemisches gekühltes, SO_2 -haltiges Abgas mit dem Feststoffgemisch in Kontakt bringt.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

